

jene Derivate der Carminsäure, welche Liebermann und van Dorp dargestellt haben, das Ruficoccin,  $C_{16}H_{10}O_6$ , und das Ruficarmin,  $C_{16}H_{12}O_6$ , zeigen die gleiche Anzahl Kohlenstoffatome. Selbst die Anzahl der Wasserstoffatome ist für die Mehrzahl der genannten Verbindungen die gleiche.

Zürich. Chem. technisches Laboratorium des Polytechnikums,  
im Januar 1887.

#### 274. A. Hantzsch: Zur Constitution einiger Chinonderivate.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Kurzem habe ich durch glatte Ueberführung der Chinondioxy-*p*-dicarbonsäure in Nitransilsäure die letztere als *p*-Dinitrodioxychinon erkannt<sup>1)</sup>; ein Resultat, zu welchem fast gleichzeitig auch Nietzki<sup>2)</sup> gelangt war, und welches in so fern etwas auffallend erscheinen musste, als man nach den Untersuchungen von Lewy<sup>3)</sup> die der Nitransilsäure so ähnliche Chlor- und Bromanilsäure als *o*-Dihalogen-derivate aufzufassen hat. Jedenfalls mussten diese Verhältnisse dazu anregen, in der Dioxychinondicarbonsäure die Carboxyle nicht nur durch Nitrile, sondern auch durch Halogene zu ersetzen, um die so erhaltenen unzweifelhaften *p*-Dihalogendioxychinone mit den bekannten Anilsäuren zu vergleichen.

Während Chlor allerdings leicht tiefer eingreifende Zersetzung bewirkt, lässt sich besagte Umwandlung durch Brom folgendermaßen bewerkstelligen: Das abnorme Natriumsalz der Dioxychinondicarbonsäure<sup>4)</sup> wird mit concentrirter Bromwasserstoffsäure so lange erwärmt, bis es nach Aufhören der Kohlensäureentwicklung vollständig gelöst ist; hierauf wird ohne weiteres unter fortwährendem Umschütteln Bromwasser bis zu dem Punkte hinzugefügt, bei welchem die zuerst dunkelrothe Flüssigkeit hellroth zu werden beginnt. Alsdann fällt fast augenblicklich ein schweres, krystallinisches Pulver aus, dessen Menge beim Stehen oder Eindampfen der Lösung noch etwas zunimmt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder zweckmäßiger durch Verwandeln in das Kalisalz, Reinigung desselben nach der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2398.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2727.

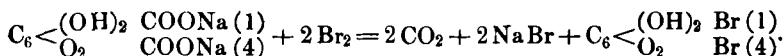
<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 2366.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIX, 2386.

bei der Bromanilsäure angewandten Methode und Zurückgewinnung durch Säure erhält man das reine



welches durch seine Entstehung keinen Zweifel an dieser seiner Constitutionsformel zulässt:



Ueberraschender Weise trat sofort eine grosse Aehnlichkeit dieses Paraderivates mit der echten Bromanilsäure hervor; es erschien sowohl in dunkelrothen Nadeln als auch in broncefarbenen Blättchen, in beiden Formen der zum Vergleiche dargestellten Säure aus Bromanil zum Verwechseln ähnlich. Aber auch der detaillirte Vergleich liess nicht die geringste Verschiedenheit erkennen.

Das Kaliumsalz der aus Tetrabromchinon dargestellten Säure enthält nach Stenhouse exsiccator trocken 1 Molekül, lufttrocken 2 Moleküle Wasser.

Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_6 \text{Br}_2 \text{O}_4 \text{K}_2 + 2 \text{H}_2 \text{O}$		
$\text{H}_2 \text{O}$	8.9	8.6 pCt. (bei 125°).
K	19.0	19.4 „

Ganz gleiche Resultate ergab die Analyse des aus Dioxychinondicarbonsäure erhaltenen Salzes im lufttrockenen Zustande:

Gefunden	
$\text{H}_2 \text{O}$	8.9 pCt.
K	19.2 „

Es möge jedoch bemerkt werden, dass bei beiden Salzen auch unter nicht näher ermittelten Umständen ein grösserer Wassergehalt nachgewiesen wurde; sie enthielten beide bisweilen 3 und 4 Moleküle desselben.

Das Natriumsalz der Säure aus Chinondioxycarbonsäureäther entsprach der Formel  $\text{C}_6 \text{Br}_2 \text{O}_4 \text{Na}_2 + 4 \text{H}_2 \text{O}$ , also ebenfalls der des Bromanilsäurederivates.

Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_6 \text{Br}_2 \text{O}_4 \text{Na}_2 + 4 \text{H}_2 \text{O}$		
$4 \text{H}_2 \text{O}$	17.4	17.3 pCt. (bei 125°).
Na	11.1	11.2 „

Vollständig identisch waren endlich auch die in neutraler Lösung entstehenden Fällungen beider Dibromdioxychinone, welche, da sich hierauf bezügliche Angaben über das Verhalten der Bromanilsäure nicht vorfinden, beschrieben werden mögen: Niederschläge durch Baryumchlorid gelbbraun, durch Calciumchlorid hellbraun, durch

Ferrosulfat und Nickelsulfat grüngrau, durch Ferrichlorid braunschwarz, durch Kobaltnitrat braun, durch Bleiacetat rothbraun, durch Kupfersulfat grünbraun, durch Silber- und Mercuronitrat roth; Mercurichlorid gab in beiden Fällen keine Abscheidung.

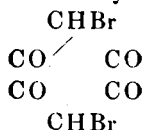
Aber auch die krystallographische Untersuchung beider Säuren, sowie ihrer Kali- und Natronsalze, welche ich der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Lehmann in Aachen verdanke, ergab Uebereinstimmung in allen wesentlichen Punkten. Beide Dibromdioxychinone krystallisiren monosymmetrisch und mit denselben Grundformen, obgleich dies der äussere Habitus in Folge von Verzerrungen häufig nicht ohne weiteres erkennen lässt; die Natron- und Kalisalze aus beiden Proben krystallisiren in genau denselben Formen des asymmetrischen Systems; endlich bildeten beide Säuren mit Succinylobernsteinsäureäther und »Tetraoxyterephthalsäureäther« dieselben morphologisch identischen, ebenfalls asymmetrischen Verbindungen (nicht Mischkrystalle).

Nach alledem müssen also beide Dibromdioxychinone für identisch, mithin die Bromanilsäure gleich der Nitransilsäure als Paraderivat angesehen werden. Damit ist natürlich auch die Constitution der Chloranilsäure in demselben Sinne festgestellt.

Wie könnten nun diese Ergebnisse mit denen der so sorgfältig ausgeführten Lewy'schen Untersuchung in Uebereinstimmung gebracht werden? Lewy's Beweis für die Auffassung der Anilsäuren als Di-*o*-halogenderivate beruht bekanntlich darauf, dass sowohl aus *m*-, als auch aus *p*-Dichlordibromchinon durch Kali dieselbe Chlorbromanilsäure entsteht und dass dies nur möglich ist, wenn zwei in Orthostellung befindliche Halogenatome bei dieser Reaction intact bleiben. — Zuerst konnte es nicht ganz unmöglich sein, dass das aus *p*-Dichlor-*p*-dibromchinon erhaltene, mit der aus dem isomeren Metaderivat gewonnenen Säure identificirte Chlorbromdioxychinon doch ein zusammen krystallisirendes Gemenge gleicher Moleküle von *p*-Chlor- und *p*-Bromanilsäure darstellen möchte. Allein nachdem man ein Gemisch äquivalenter Mengen von Chlor- und Bromanil in die Kaliumsalze verwandelt oder auch die letzteren in reinem Zustande zusammen aufgelöst hatte, waren die einzelnen fractionirten Krystallisationen zwar stets chlor- und bromhaltig, aber keine derselben entsprach im Wassergehalt und der quantitativen Zusammensetzung dem bekannten chlorbromanilsauren Kalium. — Zweitens konnte für einen Augenblick an Identität der *o*- und *p*-Substitutionsproducte der Chinone gedacht werden. Allein wegen der Existenz mancher unzweifelhaft in drei Isomeren existirenden disubstituirtten Chinone, vor allem der drei durch Nölting scharf unterschiedenen Xylochinone<sup>1)</sup> muss eine derartige Vorstellung wenigstens für die gewöhnlichen Abkömmlinge der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1151 u. 2673.

Chinone als unstatthaft zurückgewiesen werden. Könnten sich aber gewisse sauerstoffhaltige Orthoderivate nicht vielleicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in die stabileren Paraderivate umlagern, wie dies beispielsweise die Phenolsulfonsäuren bei 100° thun? Insbesondere etwa solche, welche in einer isomeren oder labilen Form als Hexamethylenderivate aufgefasst werden können? Wäre die Bromanilsäure überhaupt *p*-Dibromtetraketohexamethylen?

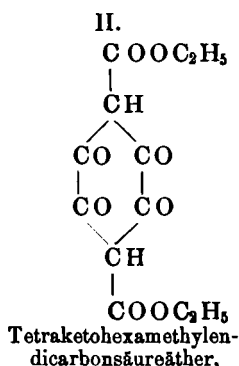
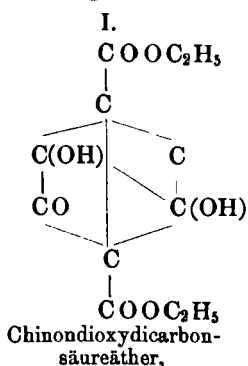


Die definitive Entscheidung aller dieser Fragen kann gegenwärtig noch nicht erbracht werden; nur hinsichtlich der letzt berührten seien noch einige Beobachtungen angefügt: Eine der obigen Formel entsprechende Constitution der Anilsäuren wird allerdings durch nichts bewiesen; im Gegentheil spricht sogar eine in der nächsten Mittheilung wiedergegebene Thatsache dafür, dass in diesem Falle die Atomgruppierungen  $\text{CHCl} \cdot \text{CO}$  und  $\text{CHBr} \cdot \text{CO}$  gegenüber den Anordnungen  $\text{CCl} : \text{C}(\text{OH})$  und  $\text{CBr} : \text{C}(\text{OH})$  wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nicht die stabile Lagerung repräsentiren. Aber für einige andere chinonartige Körper ist die Existenz zweier verschiedener Erscheinungsformen bekanntlich nachgewiesen und es können diese Beispiele durch einige neue, ebenfalls aus der Gruppe des Succinylobernsteinsäureäthers, vermehrt werden. Der Chinonhydrodicarbonsäureäther Herrmann's, nach v. Baeyer als Hydroxylverbindung reagirend, und daher als Dioxyterephthalsäureäther bezeichnet, besteht nach den krystallographischen Untersuchungen von O. Lehmann<sup>1)</sup> in zwei Modificationen, nämlich nicht nur in der bisher bekannten, gefärbten, stabilen und ihrerseits wieder dimorphen, sondern ausserdem noch in einer bei höherer Temperatur erhältlichen, stabilen, farblosen Form, und es ist daher erstere nach Herrmann auch weiterhin als Chinonhydroderivat mit der Gruppe  $\text{CO} \cdot \text{CH}$ , letztere dagegen mit der Gruppe  $\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}$ , als Hydrochinonderivat, aufzufassen. Ganz ähnliche Verhältnisse bestehen nun bei demjenigen Oxydationsproduct dieses »tautomer« Körpers, welches für die Constitution der Anilsäuren bestimmend gewesen ist. Der »Dioxychinondicarbonsäureäther« entsprach bei seiner krystallographischen Untersuchung durch Hrn. O. Lehmann<sup>2)</sup> genau den Erwartungen, welche zu diesem Studium anregten. Aus Alkohol in monosymmetrischen Prismen von intensiv grüngelber Farbe krystallisirend, erscheint er aus siedendem Xylol in ganz blassgelben, asymmetrischen Blättchen, und erinnert somit in der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2232 und Zeitschr. für phys. Chem. I, 22.

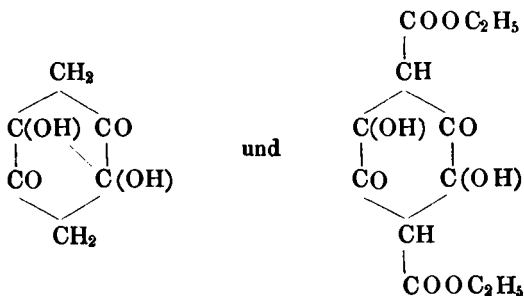
<sup>2)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. I, 49.

ersteren Modification ebenso sehr an den Chinonhydrodicarbonsäureäther als wie in der letzteren an den Succinylobernsteinäther. Man wird daher wohl auch hier, wie bei dem Körper  $C_6H_4O_2(COOC_2H_5)_2$  (Chinonhydro- und Hydrochinondicarbonsäureäther), diese zwei eigenartigen morphologischen Isomeren zugleich als chemische zu deuten haben. Dem Körper  $C_6H_2O_4(COOC_2H_5)_2$  kommen hiernach folgende beiden Erscheinungsformen zu:



von welchen erstere die Analogie mit dem Chinonhydrodicarbonsäureäther, letztere diejenige mit dem Succinylobernsteinsäureäther als »Diketohexamethylen-dicarbonsäureäther« zu erkennen giebt.

Wenn endlich die bis vor Kurzem nicht angezweifelte Thatsache, dass alle echten Hydroxylderivate des Benzols farblose Körper seien, durch die Entdeckung des echten (weil farblosen) Hydrochinon-*p*-dicarbonsäureäthers eine neue Stütze erhalten hat und eine weitere übrigens auch in der nächsten Publication noch erhalten wird, so müssen jetzt auch einige andere gefärbte Reductionsprodukte des Dioxychinondicarbonsäureäthers, welche ich nach v. Baeyer's Vorgang bezüglich des gelben Chinonhydroäthers, ebenfalls als echte Benzolderivate bezeichnen zu dürfen glaubte, als Abkömmlinge eines partiell hydrirten Benzols aufgefasst werden. Das gelbgefärbte sogen. »Tetraoxybenzol« sowie der intensiv goldgelbe »Tetraoxyterephthalsäureäther« erscheinen nunmehr im Sinne der Formeln:



als *p*-Dioxychinondihydrür, beziehentlich als *p*-Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther, wenn auch die isomeren und vermuthlich farblosen Modificationen bisher ebenso wenig wie die zweite Erscheinungsform des Succinylobernsteinsäureäthers beobachtet werden konnten.

Herrn H. Jaekel, welcher die beiden Dibromdioxychinone auf chemischem Wege identificirt hat, statue ich hierdurch meinen besten Dank ab.

Zürich, im April 1887.

**275. A. Hantzsch und A. Zeckendorf: Derivate des Chinon-*p*-dicarbonsäureäthers.**

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Gruppe des Succinylobernsteinsäureäthers gewinnt in dem Maasse, als sie gegenwärtig von verschiedenen Seiten eingehender untersucht wird, an Interesse; sie bildet den Ausgangspunkt für die Gewinnung einer Reihe neuer Chinonderivate, insbesondere von Chinoncarbonsäuren; sie liefert die ausgezeichnetsten Beispiele für Tautomerien, sie hat wichtigen Schlüssen bezüglich der Constitution des Benzols als Basis gedient. Es erschien daher auch eine weitere Ausdehnung der von Hantzsch und Loewy begonnenen Untersuchungen<sup>1)</sup> der Mühe werth zu sein, welche das Einwirkungsproduct der salpetrigen Säure auf Chinonhydrodicarbonsäureäther, den Dioxychinondicarbonsäureäther und weitere Derivate dieses letzteren, behandelt hatten. Insbesondere galt es hier zuerst noch eine Lücke auszufüllen. Hr. Loewy hatte durch Einwirkung von Chlor auf Dioxychinondicarbonsäureäther eine merkwürdige, jedenfalls nicht mehr zu den aromatischen Verbindungen gehörende Substanz erhalten, und dieselbe unter Reserve zufolge der Formel  $C_5H_6Cl_2O_3$  vermuthungsweise als Formyldichloressigäther  $CHO.CCl_2.COOC_2H_5$  angesprochen, dabei aber ausdrücklich bemerkt, dass es zur definitiven Feststellung der Formel und Constitution eingehenderer Versuche bedürfe. In Folge der Behinderung des Hrn. Loewy haben wir dieselben ausgeführt, sind indessen hierbei zu dem Resultate gelangt, dass dieses Spaltungsproduct des Dioxychinondicarbonsäureäthers nicht der empirischen Formel  $C_5H_6Cl_2O_3$ , sondern der um 1 Atom Wasser-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 26 und 2385.